

(3)

**LOW-MOLECULAR WEIGHT POLYTETRAFLUOROETHYLENE COMPOSITE POWDER AND ITS PRODUCTION**

**Patent number:** JP10017785  
**Publication date:** 1998-01-20  
**Inventor:** WASHIO YUICHI; KIDA YASUSHI; SHINDO TOSHIHIKO  
**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO; CENTRAL GLASS CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** C09C1/00; C09C1/28; C09C3/10; C09C3/12; C09C1/00; C09C1/28; C09C3/10; C09C3/12; (IPC1-7): C09C1/28; C09C1/00; C09C3/10; C09C3/12  
**- european:**  
**Application number:** JP19960195617 19960705  
**Priority number(s):** JP19960195617 19960705

Report a data error here

**Abstract of JP10017785**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a low-molecular weight polytetrafluoroethylene (PTFE) composite powder that can sufficiently develop inherent properties of mother particles, BN, talc, mica and sericite, provide water- and oil-repellency originated from daughter particles, low-molecular weight PTFE, and be used suitably as a cosmetic material, paint additive, and the like by a homogeneous complexing treatment efficiently and in a good working environment. **SOLUTION:** This low-molecular weight polytetrafluoroethylene (PTFE) composite powder is obtained by subjecting surfaces of at least one kind of mother particles selected from hexagonal boron nitride, talc, mica and sericite to surface modification treatment to electrostatically charge the particles with a positive charge, and then subjecting the particle surfaces to complexing treatment with daughter particles composed of polytetrafluoroethylene powder of average degree of polymerization of 200 or less, so that low-molecular weight polytetrafluoroethylene composite powder whose particle surfaces are modified to positively charged condition is formed by complexing treatment of mother particle surfaces with polytetrafluoroethylene powder of average degree of polymerization of 200 or less.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-17785

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月20日

(3)

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C	1/28	PAQ	C 0 9 C	1/28 PAQ
	1/00	PAA		1/00 PAA
	3/10	PBX		3/10 PBX
		PBZ		PBZ
	3/12	PCH		3/12 PCH

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-195617

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月5日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 鷲尾 友一

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

(72) 発明者 喜田 康

山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低分子量ポリテトラフルオロエチレン複合化粉末及び該複合化粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 母粒子のBN、タルク、マイカ、セリサイトの本来の特性を満足に発現できる上、子粒子の低分子量PTFE由来の撥水性及び撥油性が付与され、化粧品原料、塗料添加剤等として好適に使用することができる低分子量PTFE複合化粉末を均一な複合化処理で効率良く、かつ良好な作業環境で製造する。

【解決手段】 六方晶窒化硼素、タルク、マイカ及びセリサイトから選ばれる少なくとも1種類の母粒子表面を表面改質処理して正帯電させた後、該粉末表面を平均重合度200以下のポリテトラフルオロエチレン粉末からなる子粒子で複合化処理して、粉末表面が正帯電状態に改質された上記母粒子表面が平均重合度200以下のポリテトラフルオロエチレン粉末で複合化処理されてなる低分子量ポリテトラフルオロエチレン複合化粉末を得る。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 粉末表面が正帯電状態に改質された六方晶窒化硼素、タルク、マイカ及びセリサイトから選ばれる少なくとも1種類の母粒子表面が平均重合度200以下のポリテトラフルオロエチレン粉末で複合化処理されてなることを特徴とする低分子量ポリテトラフルオロエチレン複合化粉末。

【請求項2】 母粒子を有機官能基中にアミノ基を有するシランカップリング剤で表面改質処理する請求項1記載の低分子量ポリテトラフルオロエチレン複合化粉末。

【請求項3】 母粒子を正帯電のメチルメタクリレート重合物で表面被覆して表面改質処理する請求項1記載の低分子量ポリテトラフルオロエチレン複合化粉末。

【請求項4】 六方晶窒化硼素、タルク、マイカ及びセリサイトから選ばれる少なくとも1種類の母粒子表面を表面改質処理して正帯電させた後、該粉末表面を平均重合度200以下のポリテトラフルオロエチレン粉末からなる子粒子で複合化処理する請求項1記載の低分子量ポリテトラフルオロエチレン複合化粉末の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、母粒子である六方晶窒化硼素、タルク、マイカ又はセリサイト本来の特性を発揮し得る上、優れた撥水性及び撥油性を発現し得、化粧品原料、塗料添加剤等として好適に使用することができる低分子量ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと記する）複合化粉末及びその製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】六方晶窒化硼素（以下、BNと記する）、タルク、マイカ、セリサイト等の板状の粒子形状を有する無機質粉末は、優れた潤滑性、隠蔽力、色彩を有することから着目され、化粧品原料、塗料添加剤等に使用されている。

【0003】しかしながら、これら無機質粉末は、撥水性に乏しいため、化粧品原料として使用した場合、汗や雨水により化粧崩れが生じたり、入浴や水泳を行う場合にはその都度化粧直しが必要となるなどの実用上の問題が生じる。

【0004】そこで、撥水性を向上させる方法として、本発明者らは、特願平7-48017号にBN粒子表面にフッ化黒鉛粉末を複合化させる方法を提案した。しかし、この方法は、撥水性は大きく向上するものの、撥油性の改良が満足できるものではない。このため、この複合化粉末は、人体の新陳代謝により発生する皮脂成分を弾く性質を有していないため、皮脂と親和して化粧保持性が不十分となる場合があった。

【0005】上記問題点を解消するためには、撥水性、撥油性共に優れた粉末原料を開発することが必要である。その方法として、本発明者らは、特願平7-161

887号にBN粉末をパーフロアルキル基を有するシラザン化合物でシリル化処理する方法を提案した。この方法によれば、無機質粉末原料の撥水性及び撥油性を共に向上させることが可能であるため、上記問題点を解消することができるが、シリル化処理時に多量のアンモニアガスが発生して作業環境が悪化するという問題がある。

【0006】一方、作業環境の問題なく得られる高撥水・撥油性粉末としては、重合度200以下の低分子量PTFEを子粒子とした複合化粉末が考えられ、従来から低分子量PTFEの撥水・撥油性を利用した数々の検討がなされている。特開平4-283268号、同4-285199号公報には、低分子量PTFE粉末を金属メッキ液に分散させて基材又は母粒子の表面にメッキ処理を行うことが提案されている。また、特開平6-296924号公報には、基材表面に液状樹脂をコートした後、低分子量PTFE粉末を接着固化させる方法が提案されている。

【0007】しかし、これら方法では、母粒子本来の特性の消失、色彩の変化等が生じ、得られる複合化粉末は、化粧品原料としては適用し難いものとなってしまふ。従って、化粧品原料としても使用できる高品質な低分子量PTFE複合化粉末及びその製造方法の開発が望まれる。

【0008】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、母粒子本来の特性を満足に発揮し得る上、優れた撥水性及び撥油性を発現し得る低分子量PTFE複合化粉末、及び均一な複合化処理で効率良く、かつ良好な作業環境で製造することができる上記複合化粉末の製造方法を提供することを目的とする。

**【0009】**

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、粉末表面が正帯電状態に改質されたBN、タルク、マイカ及びセリサイトから選ばれる少なくとも1種類の母粒子表面が平均重合度200以下のPTFE粉末で複合化処理されてなる低分子量PTFE複合化粉末が、潤滑性、隠蔽力、色彩等の母粒子特有の性質を維持することができる上、高い撥水性及び撥油性を発揮することができること、更に、BN、タルク、マイカ及びセリサイトから選ばれる少なくとも1種類の母粒子表面を表面改質処理して正帯電状態にした後、該粉末表面を平均重合度200以下のPTFE粉末からなる子粒子で複合化処理することにより、粒子の凝集や処理設備への粒子付着がなく、粉末表面を均一に、かつ効率良く複合化処理でき、しかも作業環境を悪化させることもなく上記複合化粉末を製造することができることを知見し、本発明をなすに至った。

【0010】即ち、従来、BN、タルク、マイカ、セリ

サイト等の化粧品原料として有用な粉末の撈水性及び撈油性向上のために低分子量PTFEを複合化させた例はなかった。これは、低分子量PTFE粉末は、負に帯電する性質が強く、それ故、粒子の凝集力や複合化処理設備のステンレス内壁への付着力が大きく、単なる複合化処理方法では処理が困難であるためであったが、本発明者らは、BN、タルク、マイカ、セリサイトの表面をアミノ基を有するシランカップリング剤、正帯電のメチルメタクリレート（以下、MMAと記する）重合物等で処理することによって正帯電状態に改質した後、これを低重合度PTFE粉末で混合処理することにより、BN、タルク、マイカ、セリサイト表面に低重合度のPTFE粉末が強固に付着し、複合化処理が良好に行われることを見出したものである。

【0011】従って、本発明は、粉末表面が正帯電状態に改質されたBN、タルク、マイカ及びセリサイトから選ばれる少なくとも1種類の母粒子表面が平均重合度200以下のPTFE粉末で複合化処理されてなることを特徴とする低分子量PTFE複合化粉末、及びBN、タルク、マイカ及びセリサイトから選ばれる少なくとも1種類の母粒子表面を表面改質処理して正帯電させた後、該粉末表面を平均重合度200以下のPTFE粉末からなる子粒子で複合化処理する上記低分子量PTFE複合化粉末の製造方法を提供する。

【0012】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の複合化粉末は、母粒子としてBN、タルク、マイカ及びセリサイトから選ばれる少なくとも1種類のものを使用する。

【0013】ここで、母粒子として使用するBN、タルク、マイカ、セリサイトの平均粒子径は、 $3\mu\text{m}$ 以上、特に $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 未満では、凝集粒が多くなったり、子粒子との粒子径の差が不十分となったりして複合化処理に支障が生じる場合がある。なお、平均粒子径の上限は特に制限されないが、実用上 $30\mu\text{m}$ 程度である。

【0014】また、上記母粒子は、比表面積が小さく粒子表面が滑らかであることが好ましく、具体的には比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 未満であることが望ましい。比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上で粒子表面が粗いと、母粒子と子粒子との接触面積が小さく複合化処理後の両粒子が離脱する場合がある。

【0015】その他、母粒子の性状としては、単独使用した場合に撈水・撈油性以外の要求特性が良好となる性状とすることが本発明の複合化処理を行って使用する場合においても好ましい。

【0016】次に、子粒子としては、平均重合度200以下のPTFE粉末を使用する。この場合、子粒子としてのPTFE粉末は、その平均重合度が200以下、好ましくは100以下であることが必要である。なお、重合度は $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ の $n$ 値で示されるものである。平均重合度が200を超えると、分子鎖末端の $\text{CF}_3$ 基の数が少なくなるため、十分な撈水・撈油性を付与できなくなる。

【0017】更に、子粒子の平均粒子径は、母粒子以下、特に母粒子の $1/5$ 以下であることが好ましい。平均粒子径が母粒子を超えると、母粒子-子粒子の関係が逆転してしまう。また、母粒子より小さくてもその $1/5$ より大きい場合は複合化処理が均一に行えない場合がある。

【0018】本発明の複合化粉末は、粉末表面が正帯電状態に改質された上記母粒子表面が子粒子の低分子量PTFE粉末で複合化処理されてなるものである。

【0019】本発明において、複合化処理方法は特に限定されず、従来公知のハイブリダイゼーション方式、メカノフュージョン方式、高速楕円ローター方式等を採用して通常の方法で行うことができる。しかし、低分子量PTFEは負帯電特性が大きい上に複合化処理設備の接粉部材質は一般にはステンレスである。そのため、PTFE粉末が処理設備内壁に凝集して付着する傾向があり、その現象を防止して均一に複合化処理を行うためには、母粒子に前もって正帯電させる処理を施して母粒子-子粒子間に電気的引力を付与することが必要である。

【0020】ここで、母粒子を正帯電させる処理としては、有機官能基中にアミノ基を有するシランカップリング剤で表面改質処理を行う方法、正帯電したMMA重合物を表面コートする方法が有効に採用される。

【0021】上記有機官能基中にアミノ基を有するシランカップリング剤として具体的には、表1に示すものが例示される。

【0022】

【表1】

N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$
N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$
N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$
γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$
γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$
N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$

【0023】また、上記有機官能基中にアミノ基を有するシランカップリング剤を使用した表面改質処理方法は、従来公知の湿式処理が好適に適用できる。なお、上記シランカップリング剤の処理量は、母粒子の比表面積やその他の性状に合わせて適宜調整し得るが、一般的には母粒子100部（重量部、以下同様）に対し0.1～10部である。

【0024】一方、MMA重合物は、重合開始剤及び共重合物の種類により帯電特性が変化し、正帯電させるためにはアミノ基を有するアゾビス系重合剤を使用すること、又はDMA（ジメチルアミン）を共重合させることが有効である。

【0025】更に、MMA重合物の母粒子表面への被覆方法は特に制限されず、例えばMMA重合物をトルエン、アセトン等のMMA重合物が可溶な溶媒に溶解させた後、これに母粒子を分散させて乾燥すればよい。なお、MMA重合物の被覆量は、一般的には母粒子100部に対し0.1～10部である。

【0026】次いで、上記方法において、複合化処理は上記したように通常の方法で行うことができる。この場合、処理時の表面処理済母粒子／子粒子の配合比は、両粉末の性状や最終製品の要求特性に合わせて適宜調整し得るが、一般的には母粒子100部に対して子粒子1～30部、特に5～20部の範囲が好適である。

【0027】本発明では、このような処理により母粒子を正帯電させれば、負帯電したPTFEとの間に電気的引力が作用するため、従来公知の設備で複合化処理を均一に行うことができる。

【0028】

【発明の効果】本発明の複合化処理粉末は、母粒子のBN、タルク、マイカ、セリサイトの本来の特性を満足に発現できる上、子粒子の低分子量PTFE由来の撥水性及び撥油性が付与されているものであり、本発明の製造

方法によれば、上記複合化粉末を均一な複合化処理で効率良く、かつ良好な作業環境で製造することができる。

【0029】従って、以上の処理により得られた複合化粉末は、優れた撥水性及び撥油性を併せて持つため、化粧品原料として使用した場合には、汗や雨水により化粧崩れが起きず、入浴や水泳を行った後でも化粧直しが必要となり、更には人体の新陳代謝により発生する皮脂成分も弾くため化粧保持性も良好となるという有利性を有するもので、化粧品原料として好適に使用でき、また、塗料添加剤等の撥水・撥油性を要求される用途にも好適に使用できるものである。

【0030】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部である。

【0031】〔実施例1〕N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、KBM603）3部を水100部に分散させて1時間超音波振動を与え、シラン溶液を調製した。得られたシラン溶液と平均粒子径5μmのBN粉末（信越化学工業（株）製、KBN(h)-SR）100部とをゲートミキサーで1時間混合した後、100℃の真空中で5時間乾燥してアミノシラン処理BN粉末を得た。

【0032】次に、上記アミノシラン処理BN粉末100部と平均粒子径1μm、平均重合度25のPTFE粉末（セントラル硝子（株）製、セフルループV）とを高速楕円ローター型複合化装置（（株）徳寿工作所製、シートコンポーザ）に入れ、5000rpmで1時間処理した。

【0033】上記処理により得られたPTFE複合化粉末を両面テープ上に平坦に敷いて水及びスクアラシとの接触角を測定した。

【0034】〔実施例2〕BN粉末の代わりに平均粒子径10 $\mu$ mのマイカ粉末を使用する以外は実施例1と同様にして試作、評価を行った。

【0035】〔比較例1〕無処理のBN粉末について、実施例1と同様の評価を行った。

【0036】〔比較例2〕無処理のBN粉末を使用する以外は実施例1と同様にして試作、評価を行ったが、PTFE粉末が容器内壁へ付着して複合化処理ができなかった。

【0037】〔実施例3〕MMA93モル%、DMA7モル%を懸濁重合させた。平均重合度約2000のMMA重合物5部を500部のアセトンに溶解させた後、実施例1で使用したBN粉末100部を分散、混合して得られたスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥した。得られた粉末を母粒子として実施例1と同様に試作、評価を行った。

【0038】〔比較例3〕平均重合度250のPTFE粉末を使用する以外は実施例1と同様にして試作、評価を行った。以上の結果を表2に示す。

【0039】

【表2】

		接 触 角 (DEG)	
		水	ス ク ア ラ ン
実 施 例	1	156.8	149.7
	2	160.2	152.0
	3	158.2	155.9
比 較 例	1	102.5	0
	2	複 合 化 で き ず	
	3	103.0	0

【0040】表2の結果より、本発明粉末（実施例1～3）は、複合化処理前の粉末（比較例1）と比較して撥水性、撥油性共に大きく向上していること、更に、アミノシラン処理を行わない（比較例2）と、PTFEの帯電特性のため複合化処理ができないこと、また、重合度の高いPTFEを使用する（比較例3）と、特性がほとんど変化しないことがわかった。

フロントページの続き

(72)発明者 進藤 敏彦

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内